Über
die Adsorption in Lösungen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

vereinigten Friedrichs-Universität

Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Karl Pomplun

aus **Berlin.**

Halle a. S.
Hofbuchdruckerei C. A. Kaemmerer & Co.
1912.

Referent: Geh. Regierungsrat Prof. Dr. **Dorn.**

Meinen lieben Eltern.

Inhaltsübersicht.

I. Einleitung.
II. Das Adsorptionsgesetz.
III. Die Dicke der Adsorptionsschicht.
IV. Die Untersuchungsmethoden.
    A. Die Trennungsfläche flüssig-gasförmig.
        1. Schaumbildung.
        2. Abheben von Lamellen durch Adhäsionsringe.
        3. Ausschluß der Verdunstung.
    B. Die Trennungsfläche fest-flüssig.
        1. Versuchsanordnung bei Verwendung von Quarzfäden und Quarzsand.
        2. Ausschluß der Verdunstung.
V. Die Konzentrationsbestimmung.
VI. Gang und Ergebnisse der einzelnen Versuche.
        1. Die Lösungen der Chloride.
        2. Die Lösungen der Fettsäuren.
        3. Die Lösungen der Farbstoffe.
VII. Zusammenfassung.

I. Einleitung.

In den Jahren 1886 bis 1891 veröffentlichte Oscar Liebreich eine Reihe von Versuchen, die zeigten, daß kapillare Räume imstande sind, chemische Reaktionen stark zu verzögern oder gar völlig aufzuheben. Als solche reaktionslosen Zonen bezeichnete er den Meniskus von Flüssigkeiten in seiner verschiedenen, durch das Gefäß bedingten Gestalt,[1]) enge Kapillaren überhaupt[2]) und die kapillaren Räume zwischen Glasperlen[3]) oder Glasgries. Im Gegensatz zum Reaktionsraum nannte er diese Gebiete „tote Räume".[4])

Von seinen Versuchen seien folgende hervorgehoben.

Wird Chloralhydrat und Natronkarbonat in einem Reagenzglase gemischt, so bleibt unter dem Meniskus ein Raum von 1 bis 3 mm von den die Reaktion anzeigenden Chloroformnebeln frei.[5])

Bei Mischung von schwefeliger Säure und Jodsäure zeigt sich in enger Kapillare nur eine durch einen blauen Faden erkennbare zentrale Reaktion,[6]) welche besonders deutlich wird, wenn enge Kapillaren mit kugeligen Erweiterungen versehen werden. Nur in diesen Erweiterungen tritt die Reaktion in Gestalt von Kernbildungen auf.[7])

---

1) Sitzungsberichte d. Kgl. preuß. Akademie der Wissenschaften 1889. S. 170—178.

2) Ebenda, 1889. S. 190.

3) Ebenda, 1886. S. 962 und 1889. S. 1191.

4) Ebenda, 1886. S. 959.

5) Ebenda, 1886. S. 960.

6) Ebenda, 1886. S. 961.

7) Ebenda, 1889. S. 189.

Auch noch bei anderen Reaktionen außer den schon angeführten sind dieselben Erscheinungen zu beobachten, z. B. bei der Darstellung des Indigos aus Orthonitrobenzaldehyd und Aceton.[1])

Werden nun solche Mischungen auf Glasperlen oder Glasgries gegossen, so können sie wieder klar abgesaugt werden. Erst nach dem Absaugen tritt die Färbung oder Trübung[2]) auf, durch welche die entsprechende Reaktion gekennzeichnet wird. Ähnliche Erscheinungen wie die letzten sind von H. E. Wohlers bei seiner Untersuchung über Adsorptionserscheinungen anorganischer Salze[3]) beobachtet worden.

Die Erscheinungen selbst, sowie die von O. Liebreich zu ihrer Erklärung angestellten Versuche,[4]) durch die in den Gebieten des „toten Raumes" das Vorhandensein einer starken Oberflächenspannung[5]) nachgewiesen wurde, schienen darauf hinzuweisen, daß es sich in allen Fällen um die von Wi. Ostwald[6]) und seinen Schülern in neuerer Zeit bearbeiteten Adsorptionserscheinungen handeln dürfte.

II. Das Adsorptionsgesetz.

Die Konzentrationsänderung an einer Oberfläche, die nach du Bois-Reymonds Vorschlag als Adsorption bezeichnet wird, wurde zuerst aus thermodynamischen Prinzipien von W. Gibbs[7]) abgeleitet, später unabhängig von ihm durch

---

1) Sitzungsberichte d. Kgl. preuß. Akademie der Wissenschaften 1889. S. 169.

2) Verhandlungen der physikalischen Gesellschaft in Berlin 1887. S. 106.

3) Zeitschrift für anorganische Chemie 59, 207/8. 1908.

4) Sitzungsberichte d. Kgl. preuß. Akademie der Wissenschaften 1890. S. 1241/55.

5) Ebenda, 1890. S. 1256.

6) Allgemeine Chemie. 1903. S. 1091/98.

7) Thermodynamische Studien. S. 271.

J. J. Thomson.[1]) Eine Entwicklung Millners[2]) durchführend, gibt Freundlich[3]) eine theoretische Darstellung der Vorgänge.

Er gelangt zu der Gleichung:

$$u = -\frac{c}{R \cdot T} \cdot \frac{\partial \sigma}{\partial c}.$$

Darin bezeichnet u den Überschuß der Konzentration in der Oberflächeneinheit, c die Konzentration in der Lösung, σ die Oberflächenspannung, R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur. Diese Gleichung bedeutet:

Nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Konzentration zu, so enthält die Oberfläche weniger gelösten Stoff, als wenn sie einfach ein Teil der homogenen Flüssigkeit wäre.

Nimmt dagegen die Oberflächenspannung mit wachsender Konzentration ab, so reichert sich der gelöste Stoff in der Oberfläche an. Da also u sowohl negativ, als auch positiv sein kann, so ist nach dem Vorgange Lagergrens[4]) zwischen einer negativen und positiven Adsorption zu unterscheiden. Diese Unterscheidung war maßgebend für die Auswahl der in vorliegender Arbeit untersuchten Stoffe. Von jenen, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen, wurden die Chloride von K, Na, Ba und Mg untersucht; aus der bei weitem größeren Zahl derjenigen Stoffe, welche die Oberflächenspannung des Wassers herabsetzen, wurden die vier ersten Glieder der Fettsäurenreihe und etliche Farbstoffe der Untersuchung unterzogen.

III. Die Dicke der Adsorptionsschicht.

Die zum Nachweis der Adsorption angewandten Methoden der Untersuchung lassen eine Erörterung über die

1) Application of dynamics to phys. and chem. S. 191.
2) Phil. Mag. (6) 13, 96. 1907.
3) Kapillarchemie. 1909. S. 50—51.
4) Bihg. t. K. Svenska Ak. Hand. 24,2 Nr. 4 u. 5. 1899.

Dicke der Grenzschicht an der Trennungsfläche zweier Phasen notwendig erscheinen.

Es liegt der Gedanke nahe, aus Adsorptionsversuchen die Dicke dieser Übergangsschicht festzustellen. Dazu ist die Bestimmung der Größe der adsorbierenden Oberfläche, der adsorbierten Menge selbst und endlich ihrer Dichte in der Übergangsschicht notwendig. Außer der leichten und sicheren Bestimmung der adsorbierten Menge läßt sich aber nur die allerdings schon schwieriger auszuführende und nur annähernde Messung oder Berechnung der adsorbierenden Oberfläche vornehmen. Deshalb ist eine Berechnung der Dicke der Grenzschicht nur möglich, wenn die Dichte in ihr als konstant angenommen wird. Es zeigt sich jedoch sofort die Unzulässigkeit dieser Annahme. Wird nämlich ein Stoff in großer Menge adsorbiert, so führt die Rechnung unter Voraussetzung konstanter Dichte naturgemäß zu großen Schichtdicken; umgekehrt muß sich eine geringe Schichtdicke bei schwacher Adsorption ergeben. So gelangt man selbst unter der Annahme konstanter Dichte nicht mit Notwendigkeit zu einer bestimmten Grenzdicke der Übergangsschicht.

Trotzdem macht eine Reihe von Forschern [1]) von dieser bedenklichen Voraussetzung Anwendung; andere, deren Studien sich auf die Dicke von dünnen Ölschichten [2]) auf Wasser oder auf die Dicke von Seifenwasserlamellen [3]) erstrecken, berücksichtigen außerdem weder die veränderten Stabilitätsbedingungen, unter denen diese dünnen Häute bestehen, noch chemische Wechselwirkungen wie fortschreitende Hydrolyse dieser stark glycerinhaltigen Lösungen in gebührendem Maße.

---

1) Kayser. Wied. Ann. 14, 450. 1881. Jhmori. Wied. Ann. 31, 1006. 1887. Schumann. Wied. Ann. 27, 91. 1886. Bottomley. Chem. News. 51, 85. 1885.

2) Fischer. Wied. Ann. 68, 414. 1899. Agnes Pockels. Nature. 43, 437. 1891. Rayleigh. Phil. Mag. (5) 48, 331. 1899.

3) Drude. Wied. Ann. 43, 158. 1891. Schütt. Drud. Ann. 13, 712. 1904.

Einen ausgesprochen physkalischen Standpunkt nimmt Bakker[1]) in seinen Betrachtungen jener dünnsten Stellen von Seifenwasserlamellen ein, die dem Auge als nicht selten hin und her wandernde schwarze Flecke erscheinen. In weiteren thermodynamischen Betrachtungen der Kapillarschicht[2]) schließt er aus der Änderung des thermischen Druckes, daß bei einer solchen Änderung die Dichte einer Flüssigkeit bis zu ihrer Oberfläche nicht konstant sein kann. Vielmehr ändert sich mit dem thermischen Druck auch die Dichte einer Flüssigkeit in der Nähe der Oberfläche. Die Änderung erfolgt stetig durch die Übergangsschicht hindurch bis zur Erreichung der Dampfdichte.

Auf anderem Wege gelangt Tammann[3]) zu denselben Anschauungen. Er setzt die Oberflächenspannung der Lösungen in Beziehung zu ihrem inneren Druck. Da die Oberflächenspannungen von Lösungen deutlich erkennen lassen, daß von einer einfachen direkten Proportionalität zwischen Oberflächenspannung und innerem Druck keine Rede sein kann, so zieht er daraus den Schluß, daß an der Oberfläche nicht plötzlich von der Dichte der Flüssigkeit bis zur Dichte des Dampfes jene sprungweise Änderung stattfinden kann, durch die allein die angedeutete Proportionalität bedingt werden könnte. Aus den Arbeiten von Volkmann,[4]) J. Traube[5]) und Forch[6]) ist hingegen zu folgern, daß eine kontinuierliche Änderung der Dichte erfolgen muß. Ebenso ändert sich die Konzentration der Lösung in stetiger Weise.

Zugleich betont Tammann, daß eine exakte Angabe der Konzentrationsänderung in der Oberflächenschicht zur

---

1) Z.-S. f. physikal. Chem. 51, 346. 1905. Z.-S. f. physikal. Chem. 61, 599. 1908.

2) Drud. Ann. 33, 4. 1900.

3) Tammann. Innere Kräfte d. Lösungen. Hamburg. 1907.

4) Wied. Ann. 17, 376. 1882.

5) Journ. prakt. Chem. 34, 295. 1886.

6) Wied. Ann. 68, 801. 1899.

Zeit nicht möglich ist. Auf Grund ähnlicher Überlegungen darf deshalb wohl den beträchtlichen Ausdehnungen der von Liebreich nachgewiesenen „toten Räume“ ein gewisses Gewicht beigelegt werden. Selbst wenn diese große Ausdehnung zum Teil daraus zu erklären wäre, daß es sich bei den von Liebreich angewandten Reaktionen um die verwickelteren Erscheinungen der Adsorption in Gemischen handelt, so rechtfertigen die vorstehenden Erörterungen den Versuch, die Adsorption dadurch nachzuweisen, daß aus der Oberfläche Lamellen durch Schaumbildung oder durch Abheben mittels dünner Adhäsionsringe gewonnen und in ihrer Konzentration mit der homogenen Flüssigkeit verglichen werden.

IV. Die Untersuchungsmethoden.

A. Die Trennungsfläche flüssig-gasförmig.

1. Schaumbildung.

Auf Grund der vorangegangenen Darlegung über die Dicke der adsorbierten Schicht wurde versucht, die Adsorption zunächst nachzuweisen an der Trennungsfläche flüssig-gasförmig, wie sie im Meniskus und in den Lamellen von Schäumen sich darbietet.

Will man eine schaumartige Verteilung einer Flüssigkeit hervorrufen, so kann man die Flüssigkeit mit einem Gase schütteln oder das Gas durch die Flüssigkeit hindurchperlen lassen. Die gebildeten Schaumzellen sind aber meist von einer geringen Beständigkeit. Eine kleine Oberflächenspannung, die leicht die erforderliche Oberflächenvergrößerung zuläßt, begünstigt naturgemäß die Entstehung beständiger Schäume; eine große Oberflächenspannung muß sie wegen des größeren Widerstandes gegen eine Oberflächenvergrößerung notwendig erschweren. Deshalb geben Lösungen von Fettsäuren und gewissen Farbstoffen, die die Ober-

flächenspannung des Wassers stark herabsetzen,[1]) schon beim bloßen Schütteln einer hinreichenden Menge einen beständigen Schaum. Damit aber auch bei den untersuchten Chloriden von K, Na, Ba und Mg, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen,[2]) das Entstehen von Schaumlamellen gewährleistet war, so mußte ein besonderer Apparat konstruiert werden.

Der sehr einfache Apparat, der sich an eine bereits von Zawidzki[3]) benutzte Ausführung anlehnt, besteht aus einer schräg aufgestellten Röhre, die an ihrer unteren Öffnung etwa 25 mm lichte Weite zeigt, sich aber nach oben bei einer Länge von 13 cm bis auf 10 mm Weite verjüngt und hier senkrecht abwärts gebogen ist. (Figur s. S. 25.) Die weite Öffnung wird durch ein eingeschliffenes Glasrohr verschlossen, das nach außen mit einem Gummigebläse verbunden, nach innen aber zu drei Kapillaren ausgezogen ist. Die Spitzen derselben wurden solange abgebrochen, bis die hier austretenden Gase an der Oberfläche der Lösungen, die das Rohr bis nahe an das Knie füllten, selbst bei den Chloriden Lamellen entstehen ließen, die Farben dünner Blättchen von allerdings höherer Ordnung zeigten. Zur Erreichung so dünner Lamellen trug die Neigung des Rohres wesentlich bei; denn während des Aufsteigens in dem schrägen oberen Teil des Rohres lief alle überschüssige Flüssigkeit der Lamellen zur Lösung zurück. So erreichten alle Lamellen bis zum Knie eine ziemlich gleichartige Dicke, kondensierten nach dem Passieren des Kniees und konnten nun in einer Vorlage aufgefangen werden.

2. Abheben von Lamellen durch Adhäsionsringe.

Die Adhäsionsringe, mit denen sich durch Abheben aus dem Meniskus leicht Lamellen gewinnen ließen, wurden

---

1) Landolt-Börnstein. Phys.-chem. Tabellen. 4. Aufl. 1912. S. 129.
2) Ebenda. S. 116 ff.
3) Z.-S. f. physikal. Chem. 35, 77. 1900.

aus dünnen Glas- oder Quarzfäden von etwa 0,05 mm Durchmesser angefertigt und wie folgt hergestellt:

Ein möglichst heiß gezogener und deshalb sehr dünner und gleichmäßiger Glasfaden oder ein von der Deutschen Quarzgesellschaft bezogener Quarzfaden wurde in die weite Öffnung A einer Kapillaren eingeführt, die am anderen Ende B möglichst fein ausgezogen und dabei gut rund gebogen wurde. Trat der Faden durch die feine Spitze heraus, so wurde er gefaßt, zu einer weiten Schleife gebogen und mit seinem freien Ende bei B wieder in die Kapillare zurückgeführt. Bei einiger Vorsicht gelang es meist, auch dieses Ende des Fadens bis A durchzuführen und nun durch vorsichtiges Anziehen beider Enden die Schleife selbst beliebig zu verkleinern. Sollten jedoch die Schleifen möglichst kreisförmig werden und an der Stelle höchster Krümmung bei C nicht brechen, so mußten sie vor dem letzten Anziehen und dem Einkitten durch bei A eingeträufeltes Wasserglas vorsichtig über eine glühende Eisenplatte geführt werden. Dadurch wurde neben der Rundung des Ringes zugleich eine größere Haltbarkeit der natürlich ungemein zerbrechlichen Ringe erreicht. Ihre Zerbrechlichkeit machte es aber auch unmöglich, mit ihnen den Meniskus von Flüssigkeitsoberflächen zu durchstoßen. Andererseits genügte eine leichte Berührung der Oberfläche, um aus ihr durch den Ring Lamelle um Lamelle zu gewinnen.

3. Ausschluß der Verdunstung.

Es ist klar, daß die zahlreichen Lamellen, die beim Abheben durch diese Ringe und bei der Schaumbildung auftreten, durch ihre große Oberfläche stark der Verdunstung

ausgesetzt sind. Schon Zawidzki[1]) machte bei seinen Schaumuntersuchungen die Bemerkung, daß die Luft von ihm langsam durch die Flüssigkeit hindurchgesaugt werden mußte, da sich sonst durch die Verdunstung wechselnde Werte ergaben. Ohne Berücksichtigung der Verdunstung dürften sich überhaupt schwerlich zuverlässige Werte ergeben. Deshalb ist versucht worden, für die beiden oben beschriebenen Methoden Bedingungen zu schaffen, bei denen Störungen durch die Verdunstung ausgeschlossen wurden.

Es wurde ausschließlich in einem abgeschlossenen, mit dem Dampf der Lösung gesättigten Raum gearbeitet. Dadurch wurde zugleich die Voraussetzung erfüllt, die Freundlich[2]) bei der Ableitung der angeführten Adsorptionsgleichung als bestehend annimmt. Da während der Sättigung des Raumes absichtlich mehrmals Nebelbildung hervorgerufen wurde, so ließ sich der Raum von den dabei zur Kernbildung dienenden Staubteilchen befreien. Damit war der von Quincke[3]) und Volkmann[4]) mit Recht aufgestellten Forderung genügt, die zu untersuchende Oberfläche genügend rein, vor allen Dingen frei von Staub zu halten. Zugleich war mit dem Niederschlagen des Staubes die Gefahr beseitigt, bei etwa bestehender Übersättigung des Raumes eine während des Arbeitens durchaus unerwünschte Kondensation einzuleiten.

War nun durch das Arbeiten in einem gesättigten Raum der störende Einfluß der Verdunstung beseitigt, so mußte dafür allerdings das Verhalten gesättigter Dämpfe, das besonders in der Nähe des Taupunktes nicht ganz einfach ist, gebührend beachtet werden. Es ist dabei das Verhalten des gesättigten Dampfes gegen eine gut und gegen eine schlecht benetzbare Grenzfläche zu unterscheiden.

---

1) Z.-S. f. physikal. Chemie 35, 79. 1900.
2) Kapillarchemie. 50. 1908.
3) Wied. Ann. 52, 5. 1894.
4) Ebenda. 56, 458. 1895.

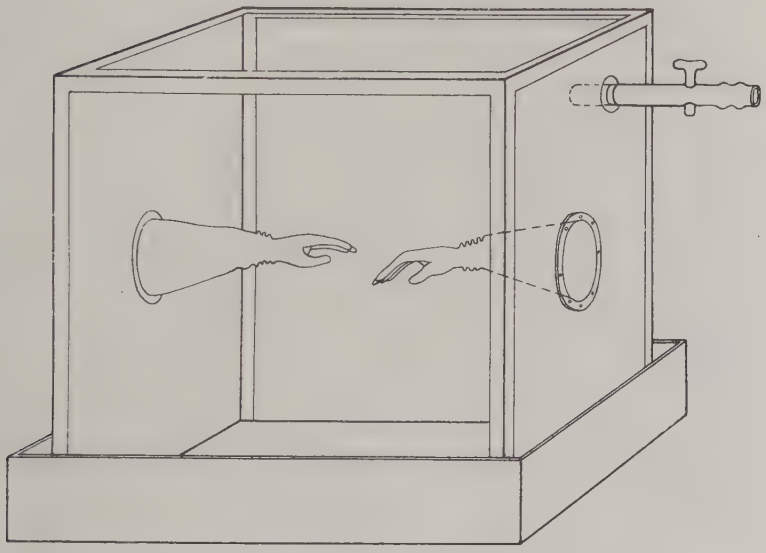
An einer schlecht benetzbaren Grenzfläche wird der Taupunkt wegen der herrschenden Übersättigung unterhalb der Sättigungstemperatur liegen, eine Tatsache, die Cantor[1]) bei einer Petroleumoberfläche und Wasserdämpfen feststellen konnte. Von dieser Erscheinung wurde Anwendung gemacht, indem zum Sammeln der einzelnen abgehobenen Lamellen und auch als Vorlage für die sich kondensierenden Schaumlamellen zur Vorsicht kleine Quarzbecherchen benutzt wurden. Umgekehrt wird bei einer benetzbaren Grenzfläche der Dampf sich schon auf ihr oberhalb der Sättigungstemperatur niederschlagen. Um nun das Niederschlagen des Dampfes auf den entstehenden Lamellen und damit ein Überdecken der Adsorption zu verhindern, wurde eine Vorsichtsmaßregel getroffen, die erst nach Beschreibung des gesättigten Arbeitsraumes verständlich wird.

Es wurde ein luftdicht verschlossener Kasten konstruiert, der trotz seines allseitigen Abschlusses in seinem Innern den freien Gebrauch der Hände gestattete. Er besteht aus einem unten offenen Gehäuse und einer zum Abschluß dienenden pneumatischen Wanne. Die vordere und hintere, sowie die obere Wand des Kastens sind aus gutem Spiegelglase, die beiden Seitenwände aber aus stärkeren Messingblechen, die in der Mitte kreisförmige Öffnungen von 11 cm Durchmesser besitzen. Hier sind mittels breiter Messingringe die etwa 25 cm langen Stulpen zweier Gummihandschuhe für die linke und rechte Hand befestigt, sodaß das Innere des Kastens auch nach der Sättigung, die durch Einleitung von Dämpfen durch ein an der Seitenwand angesetztes Rohr erfolgte, bequem zugänglich war.

So konnte in diesem Kasten ohne Schwierigkeit die Bedienung des Schaumapparates und das Abheben von Lamellen erfolgen. Ein Kondensieren der gesättigten Dämpfe an den Lamellen aber wurde dadurch verhütet, daß das Wasser der abschließenden pneumatischen Wanne etwa 1°

1) Wied. Ann. 58, 492. 1895.

tiefer gehalten wurde als die Temperatur im Kasten. Innerhalb desselben aber waren alle Geräte und Lösungen gegen Wärmeverlust isoliert. Während also ihre Temperatur oberhalb des Taupunktes lag, herrschte an dem Wasser der



Wanne Übersättigung. Bei jedem absichtlich herbeigeführten Temperatursturz mußte deshalb die Kondensation an dieser Stelle erfolgen. In der Tat blieben die Glasscheiben des Kastens, die ja als benetzbare Flächen eine Kontrolle boten, bei mäßigen Temperaturdifferenzen frei von sichtbaren Beschlägen.

B. Die Trennungsfläche fest-flüssig.

1. Die Versuchsanordnung bei Verwendung von Quarzfäden und Quarzsand.

Mit der Untersuchung der Adsorption an der Trennungsfläche fest-flüssig wird ein Gebiet betreten, das schon

vielfach erforscht wurde. Gewöhnlich bestand das Verfahren zum Nachweis der Adsorption an dieser Trennungsfläche darin, ein bestimmtes Volumen der Lösung . . . meist 100 ccm . . . mit einer gewissen Menge eines fein verteilten adsorbierenden Stoffes . . . etwa 5 g Kohle, 10 g Kaolin . . . bis zur Einstellung des Adsorptionsgleichgewichts zu schütteln. Aus dem Gehalt der Lösung vor und nach der Berührung mit den adsorbierenden Stoffen ergab sich dann die Größe der Adsorption.

Von der Anwendung dieses allgemein üblichen Verfahrens wurde abgesehen; denn die Werte, die auf diese Weise für die Adsorption gefunden wurden, waren meist so groß, daß es zu ihrer Bestimmung keiner besonderen Bemühung bedurft hätte. Solche Maßnahmen aber hatten sich als durchaus notwendig erwiesen, als es sich um den Nachweis der Adsorption an der Trennungsfläche flüssig-luftförmig handelte. Wurden diese Vorkehrungen auch bei der Untersuchung der Adsorption an der Trennungsfläche fest-flüssig beibehalten, so gaben die das übliche Verfahren begleitenden Versuchsfehler zu ernsteren Bedenken Anlaß. Dem schwer zu bestimmenden Feuchtigkeitsgehalt lufttrockener Kohle und der ebenso schwer zu bestimmenden Löslichkeit anderer adsorbierender Stoffe wie Kaolin hätten selbst dann noch größeres Gewicht beigelegt werden müssen, wenn kleinere Mengen als gewöhnlich zur Adsorption verwandt worden wären.

Infolge dieser Bedenken mußte ein Stoff gewählt werden, der weder hygroskopisch, noch löslich sein durfte. Da Quarz beiden Bedingungen genügte, so wurde er in Gestalt von gesponnenen Fäden, geschlemmtem und geglühtem Sand, einigemal auch gepulvert als adsorbierendes Mittel benutzt. Es war nun aber sowohl bei den Fäden, als auch bei dem Sande im Vergleich zur ungemein feinen Verteilung des Kohlepulvers mit einer verhältnismäßig kleinen Oberfläche und damit ganz schwacher Adsorption zu rechnen. Deshalb mußte durch eine geeignete Versuchs-

anordnung die Adsorptionswirkung erhöht werden. Eine solche gesteigerte Wirkung wurde erreicht, indem eine geringe Quantität der Lösung mit der ganzen Oberfläche des adsorbierenden Mittels in Berührung kam. Zu diesem Zweck mußte sie die engen Räume durchrieseln, die zwischen dicht aneinander lagernden Quarzfäden und Sandkörnern entstanden. Damit aber wurde zugleich die Voraussetzung erfüllt, unter denen nach Liebreichs Versuchen „tote Räume" auftreten mußten.

Die Quarzfäden wurden in der Weise zur Herstellung kapillarer Räume verwandt, daß mit ihnen das untere Viertel eines ungefähr 75 cm langen und 11 mm weiten Glasrohres gefüllt wurde. Vor ihrem Einbringen mußten die Fäden, deren Zahl sich aus ihrer Länge von 21 cm, ihrem durchschnittlichen Durchmesser von 0,03 mm, ihrem spez. Gewicht von 2,2 und ihrem wirklichen Gewicht von 16,32 g auf 50000 berechnete, nebeneinander gelegt und zu einem Bündel zusammengefaßt werden. Um sie nun möglichst nahe aneinander gelagert in die vorher gut gealterte Röhre aus Jenaerglas einführen zu können, empfahl es sich, die Röhre in ihrem unteren Ende ein wenig aufzutreiben, die Fäden selbst aber während des Einbringens mäßig naß zu halten, da dann die kapillaren Kräfte ohne weiteres Zutun die enge und parallele Aneinanderlagerung bewirkten.

An Stelle der Quarzfäden wurde auch Quarzsand zur Füllung der Röhren benutzt Das Einfüllen in eine solche Filterröhre machte nach gutem Trocknen des Glases und der Sandkörner keine Mühe. Eine Schwierigkeit ergab sich nur beim Abschließen des unteren Rohrendes. Um Gummi- oder Korkstopfen zu vermeiden, wurde die Röhre zu einer längeren Kapillaren ausgezogen und diese zu mehreren Knieen umgebogen. Bei dem langsamen Hindurchsickern der Lösungen durch die Sandschicht bewirkten diese Kniee die Ablagerung etwa mitgeführter Sandteilchen mit völliger Sicherheit.

Der Austritt der in die Röhren gefüllten Lösungen

erfolgte bei der Enge der zu passierenden kapillaren Räume naturgemäß sehr langsam. Beim Auffangen der abfallenden Tropfen mußte deshalb für den Ausschluß der Verdunstung gesorgt werden. Dies geschah nach denselben Grundsätzen, die bei der Konstruktion des bereits beschriebenen Kastens leitend waren.

2. Ausschluß der Verdunstung.

Die am unteren Röhrenende austretenden Tropfen wurden wiederum im allseitig abgeschlossenen, mit dem Dampf der Lösungen gesättigten Raum in einem Quarzbecherchen aufgefangen. Das Quarzbecherchen stand diesmal in einem größeren Becherglase. Es war durch Aufstellung auf einen mäßig hohen Paraffinklotz vor Wärmeverlust und vor Berührung mit der betreffenden Lösung bewahrt, die das Becherglas bis nahe an das Quarzbecherchen füllte. Das Becherglas aber wurde sofort nach dem Eingießen der zur Sättigung dienenden Lösung durch einen gut passenden und mit einer dickeren Paraffinschicht abgedichteten Kork verschlossen. Durch den Kork führte das untere Ende der Filterröhren bis nahe an den Boden des darunter stehenden Quarzbechers. War das oben beschriebene Becherglas nach längerem Stehen mit dem Dampf der Lösung gesättigt, so wurde es während der Untersuchung bis an den Spiegel der eingegossenen Lösung in ein größeres Wasserbad gestellt, dessen Temperatur etwas tiefer als die des Zimmers gehalten wurde. Durch diese Vorkehrungen war verhütet, daß sich die Lösungen, die bereits der Adsorption ausgesetzt waren, nachträglich durch die Verdunstung in ihrer Konzentration änderten. Wenn es nicht auch gelang, die Verdunstung am oberen offenen Rohrende auszuschließen, so war zu befürchten, besonders bei den stark flüchtigen Fettsäuren, daß eine bereits in ihrer Konzentration durch Verdunstung veränderte Lösung an die adsorbierenden Fäden oder Sandkörner gelangte. Dieser Gefahr gelang es meist vorzubeugen.

Es wurde nämlich, nachdem die Lösung in dem Rohr um eine kleine Strecke gefallen war, noch einmal aus voller Flasche in der Weise Lösung aufgegossen, daß sich das Rohr plötzlich in seiner ganzen Weite füllen mußte. Die neu aufgegossene Lösung blieb dann von der darunter stehenden durch eine kleine Luftsäule getrennt, die bei dem ungemein langsamen Fallen der Lösung selbst bei Erschütterungen nicht wieder an die Oberfläche stieg.

Die Bedingung für das Gelingen dieses Abschlusses war sehr langes und zuletzt besonders scharfes Trocknen der Röhre, die aus Duraxglas bestand. Als ein Zeichen für das Bestehenbleiben der abschließenden Luftsäule erwies sich die Art, in der die Röhrenwände benetzt wurden. War der Randwinkel sowohl bei der oberen, als auch der unteren Flüssigkeitssäule für das bloße Auge gleich 90°, so folgte die eingeschlossene Luft dem Fallen der Flüssigkeit; bildeten sich jedoch die beiden Menisken, so stieg die Luft um so leichter an die Oberfläche, je weiter die Glaswände im Gebiet der Luftsäule durch die Menisken benetzt wurden.

V. Die Konzentrationsbestimmung.

Bei Untersuchung der Adsorption in Lösungen ergibt sich die adsorbierte Menge als Differenz zwischen dem Gehalt der Lösung vor und nach der eingetretenen Adsorption.

Die Konzentrationsbestimmung der Lösung erfolgte aus ihrem Leitvermögen; dabei wurde es wegen der großen Mühe, die das Abheben mittels Adhäsionsringen schon bei Gewinnung von nur 1—2 ccm erforderte, als besonders günstiger Umstand empfunden, daß sich selbst bei so wenig vorhandener Lösung das Leitvermögen mit einer Genauigkeit feststellen läßt, durch welche die Konzentration auf $^1/_{1000}$ ihres Betrages bestimmt werden kann. Nimmt man z. B. an, daß in einem Liter 0,1 g gelöst ist, so gestattet die Bestimmung des Leitvermögens die Ermittelung

der Konzentration auf Bruchteile des mg, selbst wenn nur wenige ccm der Lösung vorhanden sind.[1])

Zu solcher Genauigkeit der Resultate ist bei geeigneten Widerständen nur eine Temperaturbestimmung bis auf einige Hundertstel Grad und ferner die Reinheit des zur Herstellung der Lösung verwendeten Wassers Bedingung.

Die Bestimmung des Leitvermögens wurde nach der Methode von Friedrich Kohlrausch durch Wechselstrom und Telephon ausgeführt. Hierbei wurde dafür Sorge getragen, daß das Induktorium in etwa $1\,^1/_2$ m Entfernung von den anderen Apparaten Aufstellung fand und so keine störenden Wirkungen auf Brücke, Widerstände und Telephon ausüben konnte. Als Widerstände fanden Präzisionswiderstände von Siemens & Halske sowie Hartmann & Braun Verwendung; als Brücke wurde eine von einer früheren Arbeit[2]) im Institut vorhandene Konstruktion benutzt, die im äußersten Falle eine Genauigkeit von $4 \cdot 10^{-7}$ ermöglichte. Sie vereinigte nämlich in geschickter Weise vier Brückendrähte von 0,5 m; 5 m, 50 m und 500 m, sodaß sich der kurze Brückendraht gut zur schnellen Roheinstellung und der durch Vorsatzwiderstände meist auf 50 m verlängerte Draht zur Feineinstellung verwenden ließ.

Ferner waren sämtliche Drähte durch Bettung in Paraffinöl gegen Temperatureinflüsse, die sich während der Vorversuche an einer Kohlrausch'schen Walzenbrücke störend bemerkbar gemacht hatten, recht gut geschützt. Die einzelnen Drähte wurden sorgfältig kalibriert und die Kalibrierung mehrfach nachgeprüft.

Das Elektrodengefäß wurde, da von der zu messenden Lösung häufig nur geringe Mengen vorhanden waren, nach der von Arrhenius vorgeschlagenen Form besonders konstruiert. Wegen der verhältnismäßig kleinen Kapazitäten

---

1) Kohlrausch und Holborn. Leitvermögen der Elektolyte. S. 229 ff. Leipzig. 1898.

2) Jahnke. Diss. Rostock. 1910.

mußten Einstellungsfehler der Elektroden auf das geringste Maß beschränkt werden; deshalb wurde der Glasstopfen, der die beiden Elektroden trug, in das Gefäß eingeschliffen und die verschiebbare Elektrode so eingerichtet, daß ihre Stellung sich fixieren ließ.

Die feste Einstellung der beweglichen Elektrode wurde durch eine kleine Stellschraube erreicht, die in einem Hartgummiknauf saß. Dieser wiederum war der Röhre, die dem mit Platinfolie umschweißten 2 mm starken Kupferdraht der beweglichen Elektrode als Führung diente, fest aufgekittet. War durch diese Schraube die bewegliche Elektrode für alle unter sich zu vergleichenden Messungen fest eingestellt, so lagen die Fehler, die beim Einführen durch Anstoßen an das Glasgefäß verursacht werden konnten, weit unterhalb der Fehlergrenze, zumal die Elektroden aus 1 mm dicken Platinblechen bestanden. Die Stromzuführung zu den Elektroden erfolgte durch Quecksilberkontakt in kleinen, den Drähten aufgekitteten Hartgumminäpfen, wobei innerhalb des Elektrodengefäßes die Zuleitung der festen Elektrode durch Einschmelzen in eine Kapillare gegen die bewegliche Elektrode isoliert wurde.

Das mit Sorgfalt auf verschiedene Kapazitäten geaichte Elektrodengefäß stand in einem Bade, das zur Erreichung eines besseren Tonminimums mit etwa $2\,^1/_2$ l Petroleum gefüllt wurde. Seine Temperatur konnte durch ein Normalthermometer von

Siebert & Kühn, das mit einer in Fünfzigstel Grad geteilten Skala versehen war, auf ein Hundertstel genau bestimmt werden. Für gute Rührung des Bades sorgte ein kleiner Motor von Reiß & Klemm mittels Spiralrührer aus Glas nach Meyerhoffer.

Alle diese Vorkehrungen erlaubten es, aus dem Leitvermögen die durch Adsorption verursachte Konzentrationsänderung mit Sicherheit festzustellen. Der Nachweis geschah, indem mit dem Leitvermögen der Normallösung sowohl das Leitvermögen der durch Schäume, Ringe oder Filter gewonnenen Flüssigkeit, als auch dasjenige der jedesmal zurückbleibenden Flüssigkeit bestimmt wurde. Damit bei den geringen Konzentrationsunterschieden diese drei Messungen mit möglichster Genauigkeit zu vergleichen waren, wurden sie bei derselben Elektrodenstellung und derselben Füllungshöhe ausgeführt. Dadurch war für alle drei dieselbe Kapazität in Rechnung zu setzen und bei einem Vergleich in sich ein eventueller Fehler aus der Kapazitätsbestimmung des Elektrodengefäßes auszuschließen.

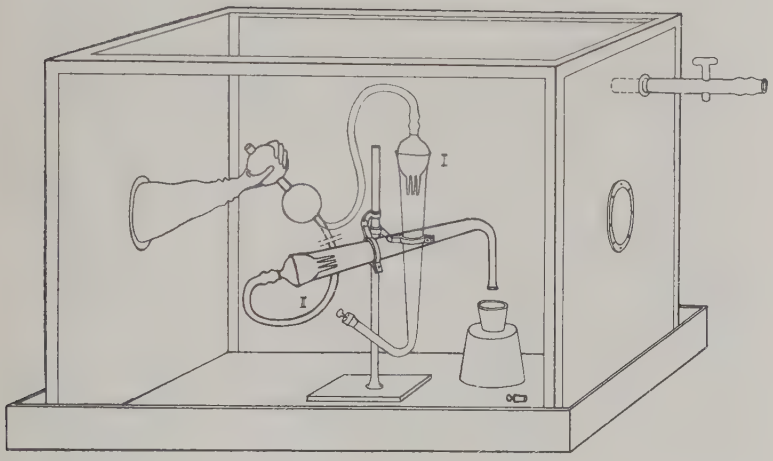
VI. Gang und Ergebnisse der einzelnen Versuche.

1. Die Lösungen der Chloride.

Im Folgenden sei der Gang der einzelnen Versuche und zwar zunächst bei der Schaumbildung dargestellt. Der Schaumapparat wurde mit allem Zubehör so in dem bereits erwähnten Arbeitskasten aufgestellt, daß das Rohr des Apparates sich durch die Drehung eines Gelenkes leicht aus der Stellung I in die Stellung II bringen ließ.

Während der Sättigung und darauf folgenden Abkühlung des Kastens nahm der Apparat die Stellung I ein, da sonst durch die Kapillaren die Lösung in den Glasverschluß und das Gebläse gelangte. Um das Abfließen

der Lösung aus dem Knie zu verhüten, wurde dieses durch einen eingeschliffenen Stopfen verschlossen. Damit war zugleich die Lösung vor Konzentrationsänderungen durch Kondensation während der Abkühlung des Kastens geschützt.



Da ferner das Einlaßventil zum Gebläse durch eine Kappe verschlossen wurde, so war der ganze Apparat in allen seinen Teilen gegen den Zutritt der Dämpfe während der Sättigung und Abkühlung gesichert.

Vor dem Beginn der Schaumbildung wurde der Apparat und ebenso das Innere des Kastens von den niedergeschlagenen Tropfen befreit. Dann wurde die Abkühlung des den Kasten abschließenden Wassers in der pneumatischen Wanne auf 1 bis 2° unter Zimmertemperatur durch den Einwurf von wenigen Stückchen Eis herbeigeführt. Von nun an fand ein Beschlagen der Glasteile nicht mehr statt.

Während nun mit der rechten Hand der Schaumapparat durch eine schnelle Drehung aus der Stellung I

in die Stellung II gebracht wurde, bediente die linke Hand nach Freilegung des Ventils sofort das Gebläse. Die durch den Dampf-gesättigten Luftstrom gebildeten Schaumzellen wurden dann bei ihrem Austritt aus der Röhre in einem Quarzbecherchen aufgefangen, das bis dahin in einem gut verschlossenen Gefäß dicht neben dem Schaumapparat gestanden hatte. Die bei der Schaumbildung eingetretene Adsorption mußte sich nicht nur durch Konzentrationsänderung in der durch Schäume entstandenen Flüssigkeit, sondern auch in der im Apparat zurückgebliebenen Lösung nachweisen lassen. Im Vergleich mit der zugehörigen, nicht beeinflußten Normallösung war die Konzentrationsänderung beider im einander entgegengesetzten Sinne zu erwarten. Entstanden z. B. aus der Lösung Schäume von geringerer Konzentration, so wurde durch die ständige Neubildung der Schaumzellen allmählich der Lösung immer mehr Wasser entzogen und dadurch die Konzentration der zurückbleibenden Lösung erhöht. Bei positiver Adsorption war die Änderung im umgekehrten Sinne zu erwarten. In allen Fällen mußte also der Wert für die Konzentration der einen Flüssigkeit unter, der für die andere über dem der Normallösung liegen. Die in den nachfolgenden Tabellen zusammengestellten Ergebnisse entsprechen dieser Forderung.

Tabelle 1 a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ normal K Cl	110,71	—1,19	111,90	+1,31	113,21
$^1/_{10}$ normal Na Cl	91,51	—0,99	92,50	+1,02	93,52
$^1/_{10}$ normal Ba Cl_2	91,23	—0,97	92,20	+1,05	93,25
$^1/_{10}$ normal Mg Cl_2	83,25	—1,75	85,00	+1,79	86,79

Tabelle 1 b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
$^1/_{10}$ normal K Cl	0,707	—0,007	0,714	+0,009	0,723	—0,008
$^1/_{10}$ normal Na Cl	0,557	—0,006	0,563	+0,007	0,570	—0,0065
$^1/_{10}$ normal Ba Cl_2	0,945	—0,011	0,956	+0,012	0,968	—0,0115
$^1/_{10}$ normal Mg Cl_2	0,449	—0,010	0,459	+0,011	0,470	—0,0105

Tabelle 2 a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
normal K Cl	975,2	—7,0	982,2	+7,2	989,4
normal Na Cl	738,3	—5,2	743,5	+4,4	747,9
normal Ba Cl_2	695,1	—5,9	701,0	+4,7	705,7
normal Mg Cl_2	620,5	—9,5	630,0	+8,2	638,2

Tabelle 2 b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
normal K Cl	7,082	—0,057	7,139	+0,059	7,198	—0,058
normal Na Cl	5,586	—0,043	5,629	+0,045	5,674	—0,044
normal Ba Cl_2	9,473	—0,090	9,563	+0,090	9,653	—0,090
normal Mg Cl_2	4,510	—0,079	4,589	+0,083	4,672	—0,081

Bei weiteren Versuchen wurde im Kasten mit Adhäsionsringen gearbeitet, von denen wegen ihrer Zerbrechlichkeit

immer mehrere hineingesetzt wurden. Außer den Ringen fand die zu untersuchende Lösung in einer mit eingeschliffenem Stopfen verschlossenen Flasche aus Jenaerglas nebst zwei kleinen Quarzbecherchen in ebenfalls gut verschlossenem Gefäß innerhalb des Kastens Platz.

Diesmal wurde während der Sättigung des Kastens mehrmalige Nebelbildung hervorgerufen; denn es war völlige Befreiung des Raumes von Staubteilchen erwünscht. Einmal sollte die Oberfläche während des stundenlangen Arbeitens mit den Ringen völlig rein bleiben, sodann mußte infolge der langen Arbeitsdauer jeder Anlaß zur Kondensation beseitigt werden. Deshalb wurde auch das Wasser in der pneumatischen Wanne mit Sorgfalt auf einer gegen das Innere des Kastens um 2° tieferen Temperatur gehalten.

Blieben nun nach vorgenommenen Trocknen die Scheiben des Kastens frei von Beschlag, so wurde aus der Flasche Lösung in eins der jetzt offen stehenden Quarzbecherchen gegossen. Die Flasche aber wurde sofort wieder verschlossen, um nach dem Abheben von etwa 1000 Lamellen die so im anderen Quarzbecherchen gesammelte Flüssigkeit und ebenso den Rest im ersten Becherchen mit der normalen Lösung vergleichen zu können.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den folgenden Tabellen niedergelegt.

Tabelle 3a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Mit Ring gew. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ normal K Cl	110,20	—1,70	111,90	+1,45	113,35
$^1/_{10}$ normal Na Cl	90,92	—1,58	92,50	+1,79	94,29
$^1/_{10}$ normal Ba Cl_2	91,01	—1,19	92,20	+1,19	93,39
$^1/_{10}$ normal Mg Cl_2	82,91	—2,09	85,00	+2,45	87,45

Tabelle 3b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Mit Ring gew. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Absorb. Menge
$^1/_{10}$ normal K Cl	0,704	—0,010	0,714	+0,010	0,724	—0,010
$^1/_{10}$ normal Na Cl	0,553	—0,010	0,563	+0,012	0,575	—0,011
$^1/_{10}$ normal Ba Cl_2	0,943	—0,013	0,956	+0,014	0,970	—0,0135
$^1/_{10}$ normal Mg Cl_2	0,444	—0,012	0,456	+0,015	0,471	—0,0135

Tabelle 4a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Mit Ring gew. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
normal K Cl	974,3	—7,9	982,2	+7,4	989,6
normal Na Cl	737,6	—5,9	743,5	+4,9	748,4
normal Ba Cl_2	695,0	—6,0	701,0	+4,9	705,9
normal Mg Cl_2	620,3	—9,7	630,0	+8,5	638,5

Tabelle 4b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Mit Ring gew. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
normal K Cl	7,074	—0,065	7,139	+0,061	7,200	—0,063
normal Na Cl	5,580	—0,049	5,629	+0,049	5,678	—0,049
normal Ba Cl_2	9,472	—0,091	9,563	+0,093	9,656	—0,092
normal Mg Cl_2	4,509	—0,080	4,589	+0,086	4,675	—0,083

Bei allen Versuchen, in denen die Adsorption durch Quarzfäden erfolgte, mußte eine sorgfältige Reinigung der Fäden voraufgehen. Da alle Lösungen nur Stoffe enthielten, die in Wasser leicht löslich waren, so erfolgte die Reinigung durch tagelanges Hindurchleiten von Leitfähigkeitswasser. Das austretende Wasser wurde wiederholt auf seine Reinheit durch Messung seiner Leitfähigkeit geprüft. Erst dann wurden die Fäden als rein angesehen, wenn diese unterhalb der Fehlergrenze lag. War der notwendige Grad der Reinheit erreicht, so wurden die Fäden auf viele Stunden in den anfangs schwach, später stark geheizten Trockenofen gebracht. Nach genügend langer Abkühlung wurde dann die Röhre, die in ihrem unteren Teil die Quarzfäden enthielt, in ihrem oberen Teil mit der Lösung gefüllt. An der oberen Öffnung wurde die Lösung durch das Einlassen der Luftschicht und am unteren Ende durch Auffangen in dem dazu hergerichteten Becherglase gegen Verdunstung gesichert. Bei diesen Versuchen konnte die Adsorption nur an der austretenden Flüssigkeit gemessen werden; es wurde jedoch außer dieser Messung und der Konzentrationsbestimmung der Normallösung auch diesmal eine dritte Messung vorgenommen, indem die im oberen Teil der Röhre stehende, abgeschlossene Lösung mit der Normallösung verglichen wurde. Die nachfolgenden Tabellen zeigen nur Abweichungen innerhalb der Fehlergrenze.

Tabelle 5a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ normal K Cl	112,63	+0,73	111,90	+0,01	111,91
$^1/_{10}$ normal Na Cl	93,25	+0,75	92,50	−0,02	92,48
$^1/_{10}$ normal Ba Cl_2	92,97	+0,77	92,20	+0,01	92,21
$^1/_{10}$ normal Mg Cl_2	86,47	+1,47	85,00	−0,02	84,98

Tabelle 5b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
$^1/_{10}$ normal K Cl	0,719	+0,005	0,714	±0	0,714	−0,005
$^1/_{10}$ normal Na Cl	0,568	+0,005	0,563	±0	0,563	−0,005
$^1/_{10}$ normal Ba Cl_2	0,965	+0,009	0,956	±0	0,956	−0,009
$^1/_{10}$ normal Mg Cl_2	0,468	+0,009	0,459	±0	0,459	−0,009

Tabelle 6a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
normal K Cl	985,0	+2,8	982,2	+0,03	982,17
normal Na Cl	745,9	+2,4	743,5	+0,01	743,51
normal Ba Cl_2	702,6	+1,6	701,0	+0,07	701,07
normal Mg Cl_2	633,2	+3,2	630,0	−0,03	629,97

Tabelle 6b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
normal K Cl	7,162	+0,023	7,139	±0	7,139	−0,023
normal Na Cl	5,654	+0,025	5,629	±0	5,629	−0,025
normal Ba Cl^2	9,594	+0,031	9,563	±0	9,563	−0,031
normal Mg Cl_2	4,622	+0,033	4,589	±0	4,589	−0,033

Mit besonderer Aufmerksamkeit wurde der Quarzsand, der „geschlemmt und geglüht“ von C. A. F. Kahlbaum bezogen wurde, einer sorgfältigen Reinigung unterworfen. 1 Kilo des Sandes wurde so lange mit Leitfähigkeitswasser gewaschen, bis das Wasser die erforderliche Leitfähigkeit zeigte. Schon bei diesen Messungen schien sich ein Unterschied zu zeigen, wenn die Prüfung unmittelbar nach dem Absetzen des Sandes oder nach längerem Stehen und dazwischen vorgenommenem mehrmaligen Schütteln erfolgte. Der darin liegende Hinweis auf ein eingetretenes Lösen wurde zur Gewißheit, als mit dem unter Vermeidung jeder Verunreinigung getrockneten Sande die einzelnen Röhren gefüllt und die Lösungen durch diese Sandfilter geschickt wurden. Die Resultate erwiesen sich so stark durch die Löslichkeit des Adsorptionsmittels beeinflußt, daß ihre Wiedergabe unterbleiben muß. Nachweisen ließ sich das Inlösunggehen gewisser Bestandteile des für das Auge rein weißen Sandes durch Messungen des Leitvermögens aufgegossenen reinsten Wassers vor und nach Durchgang durch die Sandschicht.

Auch auf die Verwendung von gepulvertem und geglühtem Quarz mußte verzichtet werden. Die damit geschüttelten Lösungen waren selbst nach längerem Zentrifugieren nicht soweit zu klären, daß die Konzentrationsbestimmung aus ihrer Leitfähigkeit zuverlässige Werte ergab.

2. Die Lösungen der Fettsäuren.

Wie die Chloride wurden die vier ersten Glieder der Fettsäurenreihe in derselben methodischen Reihenfolge untersucht. Eine Abweichung im Verfahren war nur notwendig bei der Sättigung des Arbeitsraumes. Bei den Lösungen der Chloride durfte der gelöste Stoff als in der Dampfphase nicht vorhanden betrachtet werden. Da also von den beiden Bestandteilen dieser homogenen Lösungen, die nach der Phasenlehre von W. Gibbs als die beiden Komponenten des Systems bezeichnet werden, nur der eine flüchtig ist,

so genügte zum Ausschluß der Verdunstung die Berücksichtigung dieser Komponente. Bei den Fettsäuren aber war infolge ihrer großen Flüchtigkeit mit dem Vorhandensein beider Komponenten des Systems in der Dampfphase zu rechnen. Der Arbeitsraum mußte deshalb sowohl durch Einleiten von Wasserdampf, als auch von dem Dampf der betreffenden Fettsäure gesättigt werden. Die Notwendigkeit dieser Maßnahmen wurde bei Vorversuchen nachgewiesen. War nämlich der Arbeitsraum nur mit Wasserdampf gesättigt, so ging die flüchtige Fettsäure aus den Lösungen in die Dampfphase über und ließ dadurch sowohl die durch Schaum oder Ringe gewonnene Flüssigkeit, als auch ihren Rest weniger konzentriert werden. Die umgekehrte Erscheinung trat auf, wenn sich im Arbeitsraum nur Säuredampf befand. Als der Abschluß der pneumatischen Wanne durch Paraffinöl und die Sättigung des Kastens durch Einleitung von Säuredampf erfolgte, verwandelte sich das Wasser der Lösung während des Arbeitens in Dampf, wodurch einmal die Flüssigkeit aus Schaum und Lamellen, aber auch die davon zurückgebliebene Lösung konzentrierter wurde.

Bei der Sättigung des Arbeitsraumes wurde deshalb bei allen weiteren Versuchen mit Lösungen der Fettsäuren folgendes Verfahren eingeschlagen. Zuerst wurde heißer Wasserdampf in den Kasten eingeleitet, welcher sich während der alsbald erfolgenden Abkühlung an den Wänden des Kastens niederschlug. Hauptsächlich an der oberen Glasscheibe entstanden besonders große und sehr unregelmäßige, tropfenartige Gebilde. Während des Einleitens des Säuredampfes veränderten diese Gebilde ihre Form; denn an ihrer Oberfläche kondensierten sich während der Abkühlung die Dämpfe der Säure und setzten dadurch die Oberflächenspannung so weit herab, daß die Gebilde zusehends Kugelgestalt annahmen und herabfielen. Von nun an blieben die Wände des Kastens frei von Beschlägen und die Versuche konnten in früher geschilderter Weise ausgeführt werden.

Tabelle 7a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ norm. Ameisen-S.	19,35	+ 0,25	19,10	—0,44	18,66
$^1/_{10}$ norm. Essig-S.	4,51	+ 0,06	4,45	—0,07	4,38
$^1/_{10}$ norm. Propion-S.	4,14	+ 0,07	4,07	—0,10	3,97
$^1/_{10}$ norm. Butter-S.	4,22	+ 0,08	4,14	—0,10	4,04

Tabelle 7b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
$^1/_{10}$ norm. Ameisen-S.	0,455	+0,010	0,44	—0,015	0,425	+0,015
$^1/_{10}$ norm. Essig-S.	0,59	+0,02	0,57	—0,015	0,555	+0,017
$^1/_{10}$ norm. Propion-S	0,72	+0,03	0,69	—0,03	0,66	+0,03
$^1/_{10}$ norm. Butter-S.	0,84	+ 0,04	0,80	—0,04	0,76	+0,04

Tabelle 8a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	2) zurückgeblieb. Lösung
norm. Ameisen-S.	52,83	+0,33	52,50	—0,43	52,07
norm. Essig-S.	12,80	+0,05	12,75	—0,04	12,71
norm. Propion-S.	10,00	+0,06	9,94	—0,04	9,90
norm. Butter-S.	9,42	+0,04	9,38	—0,03	9,35

Tabelle 8b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
norm. Ameisen-S.	4,46	+0,06	4,40	—0,07	4,33	0,07
norm. Essig-S.	5,74	+0,08	5,66	—0,07	5,59	0,08
norm. Propion-S.	7,05	+0,16	6,89	—0,11	6,78	0,13
norm. Butter-S.	8,24	+0,15	8,09	—0,13	7,96	0,14

Tabelle 9a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Mit Ring gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ norm. Ameisen-S.	19,36	+0,26	19,10	—0,41	18,69
$^1/_{10}$ norm. Essig-S.	4,52	+0,07	4,45	– 0,08	4,37
$^1/_{10}$ norm. Propion-S.	4,14	+0,07	4,07	– 0,10	3,97
$^1/_{10}$ norm. Butter-S.	4,22	+0,08	4,14	–0,10	4,04

Tabelle 9b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Mit Ring gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
$^1/_{10}$ norm. Ameisen-S.	0,456	+0,016	0,440	—0,014	0,426	+0,015
$^1/_{10}$ norm. Essig-S.	0,59	+0,02	0,57	—0,02	0,55	+0,02
$^1/_{10}$ norm. Propion-S.	0,72	+0,03	0,69	—0,03	0,66	+0,03
$^1/_{10}$ norm. Butter-S.	0,84	+0,04	0,80	—0,04	0,76	+0,04

Tabelle 10a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Mit Ring gew. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
normal Ameisen-S.	52,99	+0,49	52,50	−0,42	52,08
normal Essig-S.	12,80	+0,05	12,75	−0,06	12,69
normal Propion S.	9,99	+0,05	9,94	−0,05	9,89
normal Butter-S.	9,41	+0,03	9,38	−0,04	9,34

Tabelle 10b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Mit Ring gew. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
normal Ameisen-S.	4,48	+0,08	4,40	−0,08	4,32	0,08
normal Essig-S.	5,74	+0,08	5,66	−0,10	5,56	0,09
normal Propion-S.	7,02	+0,13	6,89	−0,13	6,76	0,13
normal Butter-S.	8,22	+0,13	8,09	−0,16	7,93	0,15

Tabelle 11a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ norm. Ameisen-S.	19,29	+0,19	19,10	+0,02	19,08
$^1/_{10}$ norm. Essig-S.	4,50	+0,05	4,45	−0,01	4,44
$^1/_{10}$ norm. Propion-S.	4,12	+0,05	4,07	+0,01	4,08
$^1/_{10}$ norm. Butter-S.	4,20	+0,06	4,14	−0,01	4,13

Tabelle 11b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
$^1/_{10}$ norm. Ameisen-S	0,452	+0,012	0,440	±0	0,440	0,012
$^1/_{10}$ norm. Essig-S.	0,586	+0,016	0,570	+0	0,570	0,016
$^1/_{10}$ norm. Propion-S.	0,710	+0,020	0,690	±0	0,690	0,020
$^1/_{10}$ norm. Butter-S.	0,830	+0,030	0,800	±0	0,800	0,030

Tabelle 12a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
normal Ameisen-S.	52,23	—0,27	52,50	—0,01	52,49
normal Essig-S.	12,71	—0,04	12,75	+0,01	12,76
normal Propion-S.	9,90	—0,04	9,94	—0,01	9,93
normal Butter-S.	9,35	—0,03	9,38	±0,00	9,38

Tabelle 12b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Durch Quarzfäd. Filter geg. Lösung	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
normal Ameisen-S.	4,35	—0,05	4,40	±0	4,40	+0,05
normal Essig-S.	5,59	—0,07	5,66	±0	5,66	+0,07
normal Propion-S.	6,79	—0,10	6,89	±0	6,89	+0,10
normal Butter-S.	7,97	—0,12	8,09	±0	8,09	+0,12

Tabelle 13a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	a. Schaum b. Ring c. Q-Fäden	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
$^1/_{10}$ norm. Na_2CO_3	a. 61,06	—11,84	72,90	+ 9,05	81,95
	b. 58,42	—14,48	72,90	+11,60	84,50
	c. 78,93	+ 6,03	72,90	— 0,01	72,89
$^1/_1$ norm. Na_2CO_3	a. 451,17	—3,83	455,00	+2,28	457,28
	b. 450,22	—4,78	455,00	+3,00	458,00
	c. 456,87	+1,87	455,00	+0,01	455,01
Chloral-Hydrat	b. 0,176	—0,092	0,268	+0,609	0,877
	c. 0,703	+0,435	0,268	±0	0,268

Tabelle 13b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	a. Schaum b. Ring c. Q-Fäden	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
$^1/_{10}$ norm. Na_2CO_3	a. 0,041	— 0,009	0,050	+0,009	0,059	—0,009
	b. 0,039	—0,011	0,050	+0,011	0,061	—0,011
	c. 0,057	+0,007	0,050	±0	0,050	—0,007
$^1/_1$ norm. Na_2CO_3	a. 4,991	— 0,053	5,044	+0,049	5,093	—0,051
	b. 4,978	—0,066	5,044	+0,063	5,108	—0,065
	c. 5,083	+0,039	5,044	±0	5,044	—0,039
Chloral-Hydrat	b. 0,987	—0,014	1,001	+0,012	1,013	—0,013
	c. 1,012	+0,011	1,001	±0	1,001	—0,011

Aus den Tabellen geht hervor, daß bei den Chloriden von K, Na, Ba und Mg eine negative Adsorption, bei den Lösungen der Fettsäuren eine positive Adsorption besteht. Der Grad der negativen Adsorption bei den Chloriden ist recht schwach im Vergleich zu der stark ausgesprochenen positiven Adsorption der Fettsäuren. Dieses Ergebnis stimmt überein mit den Beobachtungen Lagergrens,[1]) der durch Anwendung von Kohle und Kaolin als absorbierende Mittel das Bestehen einer negativen Adsorption feststellte, später aber durch Hägglund[2]) Widerspruch erfuhr. Es sei jedoch hierzu die Bemerkung gestattet, daß die beobachteten vier Chloride die Oberflächenspannung des Wassers erniedrigen und damit gemäß der Theorie eine negative Adsorption, die ebenfalls aus theoretischen Gründen nur schwach sein kann, erwarten lassen. Von den angeführten Chloriden erhöht Magnesiumchlorid die Oberflächenspannung des Wassers am meisten; ebenso ist seine Adsorption größer als die der anderen Chloride. Im Gegensatz zu den anorganischen Chloriden setzen die organischen Fettsäuren die Oberflächenspannung des Wassers beträchtlich herab; dem entspricht ihre starke positive Adsorption.

Ferner tritt sowohl bei den Lösungen der Chloride, als auch bei den Fettsäuren deutlich in Erscheinung, daß sich die Adsorption bei Lösungen niedriger Konzentration stärker geltend macht als bei konzentrierten Lösungen, indem bei niedriger Konzentration ein bedeutend größerer Bruchteil der gelösten Menge adsorbiert wird als bei höherer Konzentration. Bei den Lösungen der Fettsäuren wächst die Adsorption mit zunehmendem Molekulargewicht.

Wird der Grad der Adsorption bei den einzelnen angewandten Methoden verglichen, so ergibt sich, daß er am größten ist, wenn mit Ringen Lamellen aus der Oberfläche abgehoben werden. Vielleicht findet diese Erscheinung

---

1) Bihg. t. K. Svenska. Hand. 24, 2 No. 4. 1899.
2) Z.-S. für physiol. Chemie 64, 294. 1910.

darin ihre Erklärung, daß in der Zeit, die zwischen dem Abheben der einzelnen Lamellen verstrich, sich ein Zustand einstellen konnte, der dem Adsorptionsgleichgewicht näher kam, als es beim schnell auf einander folgenden Entstehen der Schaumzellen möglich war.

Schließlich zeigt noch die angehängte Tabelle bei Natroncarbonat eine deutliche und bei Chloralhydrat eine recht beträchtliche negative Adsorption. Daraus geht hervor, daß an einer Trennungsfläche beide Stoffe weniger konzentriert sein müssen als in der homogenen Lösung. Beim Mischen beider Lösungen wird sich also in den Zonen, in denen die durch negative Adsorption erniedrigte Konzentration herrscht, eine verzögerte oder überhaupt keine Reaktion zeigen. Auf diese Weise läßt sich der tote Raum der Chloral-Soda Reaktion, für den Liebreich[1]) selbst, Budde[2]) und Spring[3]) verschiedene Erklärungen versuchen, als Adsorptionserscheinungen auffassen und erklären.

3. Die Lösungen der Farbstoffe.

Da über die Adsorption in Farbstofflösungen durch Versuche über das Anfärben von Fasern der verschiedensten Art ein recht reiches Material vorliegt, so wurde auch bei diesen kolloiden Lösungen versucht, die Adsorption zunächst ohne adsorbierendes Mittel, also wiederum an der Trennungsfläche flüssig-luftförmig nachzuweisen. Jedoch wurde diesmal vom Abheben einzelner Lamellen aus der Oberfläche Abstand genommen; denn bei konzentrierten Lösungen kolloider Farbstoffe bilden sich bei längerem Stehen an der Oberfläche leicht Häute, deren Konstitution sich gegen die homogene Flüssigkeit wahrscheinlich in weit wesentlicheren Eigenschaften unterscheidet als nur in der Konzentration. Wahrscheinlich tragen diese noch unbekannten Eigenschaften

1) Sitzungsberichte d. Kgl. Akademie der Wissenschaften. 1890. S. 1241—55.

2) Budde. Fortschritte der Physik 47, 1. 338. 1891.

3) Spring. Z.-S. für physikal. Chem. 4. 662. 1889.

hauptsächlich dazu bei, die bei den kolloiden Lösungen auftretende Schaumbeständigkeit hervorzurufen. Jedoch nimmt diese Schaumbeständigkeit bedeutend ab, sobald die Lösungen auf $^1/_{100}$ oder gar $^1/_{1000}$ Prozent verdünnt werden. Wenn solche Lösungen unter Verwendung von reinstem Wasser, von frischem Leitfähigkeitswasser etwa, angesetzt werden, so schäumen sie kaum stärker als die anderer oberflächenaktiver Stoffe. Zur Schaumbildung wurde deshalb derselbe Schaumapparat in gleicher Weise wie bei den früher beschriebenen Versuchen verwendet.

Die Konzentrationsbestimmung konnte ebenfalls wie früher, da ja bei dieser Art von Versuchen kein absorbierendes und vielleicht zugleich stärker lösliches Mittel verwendet wurde, aus dem Leitvermögen erfolgen. Es mußte nur besonders sorgfältig auf gehörige Reinigung des Widerstandgefäßes und vor allem der Elektroden geachtet werden; denn selbst nach tüchtigem Spülen und längerem Auswässern zeigten alkoholische Auszüge noch deutliche Färbung. Mit der so durch Alkohol völlig entfärbten, schon beschriebenen Elektrode konnte das Leitvermögen mittels des vorhandenen großen und genauen Rheostaten bis zu derselben Genauigkeit wie bei den Fettsäuren bestimmt werden. In der Tabelle sind deshalb die Ergebnisse in derselben Weise wie vorher angeordnet.

Tabelle 14a.

Lösung	Leitvermögen $\varkappa_{18} \cdot 10^4$				
	1) Aus Schaum gewonn Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung
Bismarckbraun	1,044	+0,037	1,007	− 0,026	0,981
Kongorot	0,078	+0,018	0,660	—0,028	0,632
Auramin	0,614	+0,031	0,583	− 0,033	0,550
Patentblau	1,052	+0,025	1,027	—0,038	0,989

Tabelle 14b.

Lösung	Gewichtsprozente in 100 ccm der Lösung					
	1) Aus Schaum gewonn. Lös.	Diff. aus 1 u. 2	2) norm. Lösung	Diff. aus 2 u. 3	3) zurückgeblieb. Lösung	Adsorb. Menge
Bismarckbraun	0,0104	+0,0004	0,0100	—0,0003	0,0097	+0,00035
Kongorot	0,0104	+0,0004	0,0100	—0,0005	0,0095	+0,00045
Auramin	0,0106	+0,0006	0,0100	—0,0006	0,0094	+0,00060
Patentblau	0,0103	+0,0003	0,0100	—0,0004	0,0096	+0,00035

Beim Nachweis der Adsorption in kolloiden Farblösungen an der Trennungsfläche fest-flüssig lag die experimentelle Schwierigkeit in der Konzentrationsbestimmung. Da außer den verschiedensten Faserarten nur noch Stoffe in feinster, pulverförmiger Verteilung zur Adsorption verwendet werden können, so müssen die Farblösungen erst vorher von suspendierten Teilchen befreit werden. In kolloiden Farblösungen dauert aber die Suspension gerade der feinsten Teilchen ungemein lange; erst durch sehr langes Zentrifugieren sind die Lösungen so weit zu klären, daß sie im intensiven, durchfallenden Licht keine Trübung mehr zeigen. Dadurch aber sind sie noch keineswegs optisch leer geworden; die Bestimmung ihrer Konzentration nach kolorimetrischer Methode ergibt deshalb nur eine geringe Genauigkeit.[1])

Bei der Suspension kleinster Teilchen darf auch die Leitfähigkeitsmethode nur mit Vorsicht angewandt werden. Als erschwerender Umstand tritt hier noch hinzu, daß die meisten der zur Adsorption brauchbaren Mittel, wie z. B. Kieselgur und Kaolin in seinen verschiedenen Arten, eine gewisse Löslichkeit besitzen, die das Leitvermögen in recht störender Weise beeinflussen.

Es wurde deshalb zur Konzentrationsbestimmung ein Verfahren angewandt, bei dem die beiden gekennzeichneten

1) Losev. Diss. Leipzig. 1907.

Schwierigkeiten ihre Bedeutung verlieren. Dabei wurde die Erfahrung verwertet, daß nach dem Adsorptionsgesetz die Adsorption von der Konzentration der Lösung abhängig ist.

Für die Adsorption in Farblösungen empfiehlt es sich, das Adsorptionsgesetz in folgender Form auszusprechen:[1])

$$\frac{x}{m} = \alpha \cdot c^{\frac{1}{n}}.$$

x bedeutet die adsorbierte Menge; m bezeichnet die Menge des adsorbierenden Stoffes, c die Konzentration der Lösungen; α und n sind von der Lösung abhängige Konstanten.

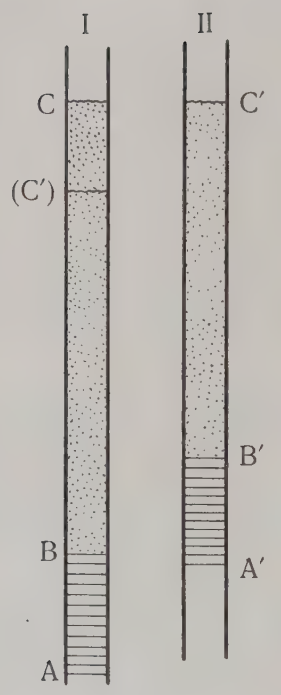
Darnach muß bei Farblösungen die Adsorption an der Ausfärbung einer bestimmten Menge eines entsprechend zu wählenden Mittels sichtbar zu machen sein. Dann erlaubt bei verschiedener Konzentration derselben Farblösung die zur Ausfärbung nötige Menge des adsorbierenden Mittels einen Schluß auf den Grad der Konzentration.

Den Verlauf der Ausfärbung zu verfolgen und schließlich ihren Bereich festzustellen, war möglich, wenn das adsorbierende Mittel die Herstellung von Filterröhren nach Art der bereits beschriebenen gestattete. Es konnte dann eine Röhre, die immer wieder mit adsorbierendem Kieselsande gefüllt wurde, dadurch mit einer Skala zur Konzentrationsbestimmung versehen werden, daß nach jeder neuen Sandfüllung das gleiche Volumen einer andern bekannten Konzentration hindurch geschickt und jedesmal die Grenze der Ausfärbung vermerkt wurde.

Um trotz des allmählichen Überganges von der vollen Tiefe der Farblösung bis zum gelblichen Weiß des Sandes eine scharfe Grenze zu erhalten, wurde in folgender Weise verfahren.

Die beiden Glasröhren I und II, welche Teile desselben Glasrohres von möglichst gleichmäßigem Kaliber waren, wurden bis zu gleicher Höhe unter ständigem leichten

1) Freundlich. Kapillarchemie. Leipzig. 1909. S. 149.



Klopfen mit Sand gefüllt, dessen Austritt am unteren Röhrenende durch die schon einmal angewandten Kniestücke verhütet wurde. Erst nachdem sich das Niveau des Sandes in beiden Röhren endgiltig eingestellt hatte, wurde in die zu aichende Röhre I ein bestimmtes Volumen einer bekannten Konzentration aufgegossen und die Ausfärbung des Sandes mit derjenigen verglichen, die in Röhre II durch dasselbe Volumen einer Lösung von etwas geringerer, aber ebenfalls bekannter Konzentration hervorgerufen wurde. Zwecks genaueren Vergleichs wurde nach erfolgter Ausfärbung die sich bildende Übergangszone, die in Röhre I von A bis B und in Röhre II von A′ bis B′ reichte, durch Verschieben der Röhre auf gleiche Farbentiefe neben einander eingestellt. Da bei der geringen Konzentrationsdifferenz der Farbenton derselbe geblieben war, so erwies sich das Auge für diese Einstellung auf gleiche Tiefe der Farbe als genügend empfindlich; es konnte dadurch mit ziemlicher Sicherheit auf der zu kalibrierenden Röhre I von der oberen Sandgrenze C aus das Stück abgetragen werden, um das sich die Grenze C′ in Röhre II durch die vorgenommene Einstellung nach unten verschob.

Zur eventuellen Korrektion der so gefundenen Marke wurde die Skalenröhre I nach ihrer Entleerung und Reinigung mit einer neuen Sandfüllung versehen, die nur bis zur eben eingezeichneten Marke (C′) reichte. Diesmal wurde

das gleiche Volumen der weniger konzentrierten Lösung auch in Röhre I aufgegossen. Nach der Ausfärbung wurden abermals beide Röhren bis zur Einstellung auf gleiche Farbentiefe in beiden Übergangszonen neben einander verschoben und bei auftretender Differenz in der Höhe der gefärbten Sandschichten die auf Röhre I aufgetragene Marke (C′) entsprechend korrigiert.

In dieser Weise wurde fortgefahren, bis das Skalenrohr I für den erwünschten Konzentrationsbereich kalibriert war.

Die Ausführung einer Konzentrationsbestimmuug mit Hilfe der so für Rohr I aufgestellten Skala erfolgte in ähnlicher Weise wie die Aichung. Jede Lösung, die durch Adsorption in ihrem Gehalt verringert war, wurde in einem abgemessenem Volumen in die nicht kalibrierte Röhre II hineingegossen. Da bei der Skalenröhre I die Zone der Übergangsfärbung ungefähr bekannt war, so wurde von der angenommenen Strecke aus durch Anlegung der in Röhre II auftretenden Übergangsfärbung A′ B′ an die noch leere Skalenröhre I eine angenäherte Konzentration bestimmt. Jetzt wurde die Skalenröhre bis zu dem für diese Konzentration geltenden Teilstrich mit Sand gefüllt und auch ihrerseits mit dem gleichen Volumen der zu bestimmenden Lösung beschickt. Indem die jetzt sichtbar werdende Übergangsfärbung A B im Skalenrohr I mit A′ B′ in Röhre II durch wirklichen Vergleich auf gleiche Tiefe eingestellt werden konnte, ergab sich aus der Stellung der oberen Sandgrenze (C′) die zu messende Konzentration durch Interpolation.

Um die Richtigkeit der Interpolation nachzuprüfen, brauchte das Skalenrohr I nur von neuem gefüllt zu werden und zwar bis zu dem durch Rechnung gefundenen Teilstrich. Wurde dann von der zu prüfenden Lösung wieder das gleiche Volumen in das Skalenrohr gegossen, so konnte eine notwendig werdende Korrektion durch einen neuen

Vergleich auf Grund der Ausfärbungen in Röhre I und II leicht ausgeführt werden.

In dieser Weise wurden Konzentrationsbestimmungen an Lösungen von Bismarck-Braun und Kongo-Rot vorgenommen; die Ergebnisse sind unter Angabe der Menge und Art der adsorbierenden Mittel in nachfolgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle 15.

Lösung	Bezeichnung des Adsorbens	Menge des Adsorbens auf 100 ccm in mg	Gehalt in mg in 100 ccm vor der Adsorption	Gehalt in mg in 100 ccm nach der Adsorption	Adsorbierte Menge in mg
Bismarckbraun	Blutkohle	200	10,00	9,29	0,71
	Kaolin	200	10,00	9,35	0,65
	china clay	200	10,00	9,31	0,69
	Kieselgur	200	10,00	9,38	0,62
	Quarz gepulv.u.geglüht	1000	10,00	9,48	0,52
Kongorot	Blutkohle	200	10,00	9,31	0,69
	Kaolin	200	10,00	9,37	0,63
	china clay	200	10,00	9,35	0,65
	Kieselgur	200	10,00	9,39	0,61
	Quarz gepulv.u.geglüht	1000	10,00	9,51	0,49

Die Messungen ergaben einen durchschnittlichen Fehler von 5%. Daraus geht hervor, daß das Verfahren bedeutend genauere Angaben gestattet als alle jene kolorimetrischen Annäherungsmethoden, bei denen eine Schätzung des Gehalts durch Vergleich mit farbigen Gläsern oder Standard-Lösungen vorgenommen wird. Seine Genauigkeit bleibt aber zurück hinter den mit Polarisation arbeitenden kolorimetrischen Methoden, deren durchschnittlicher Fehler auf

0,4% angegeben wird.[1]) Jedoch dürfen Bestimmungen nach diesen letzten Methoden nur vorgenommen werden, wenn die zu untersuchende, sowie die zum Vergleich dienende Lösung vollständig klar und durch keinerlei suspendierte Substanzen getrübt sind. Zeigen die Lösungen auch nur die geringste Trübung, so läßt sich Filtrieren durch möglichst reine und dicke Filter nicht umgehen. Damit aber würden neue Adsorptionswirkungen die Ergebnisse in unkontrollierbarer Weise beeinflussen. Da bei dem geschilderten Verfahren das Filtrieren unnötig, auch ein Zentrifugieren entbehrlich ist, so erscheint es zur Messung der Adsorption in kolloiden Farblösungen geeignet.

Zur Erklärung der starken adsorbierenden Wirkung des Sandes, der in einer Tiefe von 6—7 m in einem Wasserwerk in der Nähe Berlins gegraben wurde, sei bemerkt, daß nach Suida[2]) sich die verschiedenen Silikate mit basischen Farbstoffen echt anfärben lassen und zwar um so stärker, je saurer die Silikate sind.

VII. Zusammenfassung.

Die Ergebnisse der vorliegenden Arbeit lassen sich zu folgenden Sätzen zusammenfassen:

1. Es besteht neben der positiven auch eine negative Adsorption.
2. Die negative Adsorption ist schwach im Vergleich zur positiven.
3. Eine negative Adsorption ist an der Trennungsfläche flüssig-luftförmig und fest-flüssig bei den Chloriden von K, Na, Ba, Mg und damit bei Stoffen nachgewiesen worden, welche die Oberflächenspannung des Wassers erhöhen.

---

1) Krüß. Kolorimetrie. 1909. S. 76.

2) Wien. Monatshefte 25, 1107. 1905 und Wiener Sitzber. 113. Abt. IIb. 1904.

4. Eine positive Adsorption ist an denselben Trennungsflächen bei den vier ersten Gliedern der Fettsäurenreihe und den Farbstoffen Bismarckbraun, Kongorot, Auramin und Patentblau festgestellt worden. Die Lösungen dieser Stoffe setzen die Oberflächenspannung des Wassers stark herab.
5. In allen Lösungen tritt die Adsorption bei niedriger Konzentration stärker auf als bei höherer Konzentration.
6. Bei den Lösungen der Fettsäuren nimmt die Adsorption mit wachsendem Molekulargewicht zu.
7. Die Adsorption gestattet eine Erklärung für die Entstehung der von Liebreich festgestellten „toten Räume" bei der Chloral-Soda Reaktion.
8. Aus dem Grade der Adsorption ist bei kolloiden Farblösungen eine empirische Konzentrationsbestimmung möglich.

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalischen Institut der Kgl. Landwirtschaftlichen Hochschule zu Berlin unter der Leitung des Herrn Geheimen Regierungsrates Professor Dr. Börnstein, dem ich für das ständig bewiesene Wohlwollen und seine stete Hilfsbereitschaft in Rat und Tat meinen ergebensten Dank sage, in der Zeit vom Sommer-Semester 1910 bis zum Winter-Semester 1911 ausgeführt.

Lebenslauf.

Ich, Karl Pomplun, evangelischer Konfession, wurde am 9. Januar 1884 zu Berlin geboren und nach dem Besuch der Berliner Präparanden-Anstalt auf dem Königlichen Seminar für Stadtschullehrer zu Berlin zum Lehrer ausgebidet. Nach Ablegung der ersten Lehrerprüfung trat ich Ostern 1905 in den Berliner Schuldienst ein, erhielt 1906 die Befähigung als Turn- und Schwimmlehrer und legte 1908 die zweite Lehrerprüfung ab. Ostern 1908 erwarb ich an der Friedrichs-Werderschen Ober-Realschule zu Berlin das Zeugnis der Reife und widmete mich seitdem an der Universität Berlin dem Studium der Philosophie, Mathematik, Physik und Chemie.